

UNIVERSITÉ DE PARIS.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1918-1919.

N° 6

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ACIDE TIGLIQUE
(MÉTHYL-2-BUTÈN-2-OÏQUE).

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur en Pharmacie,

Présentée et soutenue le juin 1919.

PAR

M. MARCEL DEMATTE,
Pharmacien.

JURY : { MM. BÉHAL, *Président.*
 LELÉPINE, *Professeur.*
 VALEUR, *Agrégé.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1919

UNIVERSITÉ DE PARIS.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1918-1919.

N° 6.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ACIDE TIGLIQUE
(MÉTHYL-2-BUTÈN-2-OÏQUE).

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur en Pharmacie,

Présentée et soutenue le juin 1919.

PAR

M. MARCEL DEMATTE,
Pharmacien.

JURY : { MM. BÉHAL, *Président.*
DELEPINE, *Professeur.*
VALEUR, *Agrégé.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^e, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1919



PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATION.

MM. H. GAUTIER, Directeur, *, * I.
BOURQUELOT, Assesseur, *, * I.
G. DURSANT, Secrétaire, * I.

PROFESSEURS.

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. *, * I.	Botanique générale.
VILLIERS, *, * I.	Chimie analytique.
BOURQUELOT, *, * I.	Pharmacie galénique.
H. GAUTIER, *, * I.	Chimie minérale.
RADAIS, *, * I.	Cryptogamie.
BEHAL, C. *, * I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, * I.	Matière médicale.
COUTIÈRE, *, * I.	Zoologie.
BERTHELOT, * I.	Physique.
GRIMBERT, *, * I.	Chimie biologique.
LEBEAU, *, * I.	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, *, * I.	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, * I.	Toxicologie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. *, * I.

Professeur honoraire : M. BOUCHARDAT, O. *, * I.

CHARGÉS DE COURS.

MM. TASSILY, *, * I. Minéralogie.
MARC HONNORAT, * I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. VALEUR, *, * I.	MM. TASSILY, *, * I.	MM. GORIS, *, * I.
BOUGAULT, * I.	GUERIN, * I.	LAUNOY.
SOMMELET, * I.	LUTZ, * I.	HÉRISSEY, * I.
DAMIENS.		

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. DEFACQZ, *, * I.	Chimie générale.
COUSIN, * I.	Chimie analytique.
SOUÈGES, * A.	Micrographie.
MOURLOT, * I.	Physique.
DEVAL, * I.	Microbiologie.
JAVILLIER, *, * I.	Travaux généraux de 4 ^e année.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, *, * I.

Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, * I.

A

M. LE PROFESSEUR AUGUSTE BÉHAL,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,
COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Témoignage de profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ACIDE TIGLIQUE
(MÉTHYL-2-BUTÈN-2-OÏQUE).

INTRODUCTION.

La littérature chimique ne signale que de rares préparations de dérivés de l'acide tiglique. Kopp ⁽¹⁾ s'est particulièrement occupé des sels de cet acide; Blaise ⁽²⁾ en a préparé l'éther éthylique; le chlorure de tiglyle, l'anilide et la β -naphtylamide tigliques ont été obtenus par Blaise et Bagard ⁽³⁾. Quelques autres préparations d'éthers ont été signalées par différents auteurs, et une bibliographie complète de la question figure en tête du premier Chapitre de cette thèse.

Pourtant, la préparation des éthers pouvait présenter un intérêt tout particulier dans l'industrie des parfums : les tiglates de citronellyle, de géranyle et de phényléthyle sont considérés généralement comme des constituants odorants des essences de géranium et, habituellement, on exprime en tiglate de géranyle la richesse en éthers de ces essences. Me basant d'une part sur la faible odeur des éthers tigliques que j'ai préparés et d'autre part sur les observations de Blaise au sujet de l'essence de camomille romaine, j'ai été amené, comme on le verra plus loin, à émettre une autre hypothèse.

(¹) KOPP, *Lieb. Ann.*, t. 195, 1879, p. 88.

(²) BLAISE, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIX, 1903, p. 331.

(³) BLAISE, et BAGARD, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. II, 1907, p. 120

La préparation de l'acide tiglique est assez longue et, les rendements peu satisfaisants en font un produit rare et assez coûteux : cette difficulté d'obtention de la matière première est sans doute la raison principale pour laquelle un nombre assez restreint de dérivés tigliques ont été étudiés jusqu'ici.

Ne retenons, en effet, que la synthèse la plus récente, proposée par Blaise (1) et examinons les rendements obtenus. Ce savant condense tout d'abord l'éther α -bromopropionique avec l'aldéhyde ordinaire en présence de zinc suivant la méthode de Reformatsky et n'obtient ainsi que 25 pour 100 de la quantité théorique d'éther α -méthyl- β -oxybutyrique calculée par rapport à l'éther bromé employé ; la déshydratation de l'éther précédemment obtenu par le pentachlorure de phosphore et la saponification du produit brut final (tiglate d'éthyle et éther β -chloré) conduit à 75 pour 100 du rendement théorique en acide tiglique calculé par rapport à l'éther méthoxybutyrique, soit donc au total un rendement de 19 pour 100 au plus, calculé sur l'éther bromopropionique.

La préparation d'un certain nombre d'éthers tigliques, l'étude de quelques-unes de leurs propriétés physiques, l'application des principes de mécanique chimique à cette éthérification, l'obtention de l'amide, du nitrile, jusqu'alors inconnus, constituaient une contribution intéressante à l'histoire des dérivés de l'acide tiglique.

C'est ce sujet que M. le Professeur Behal a bien voulu me confier. Non seulement il m'a prodigué les conseils nécessaires pour mener à bien le travail entrepris, mais il a, de plus, mis à ma disposition les ressources de son laboratoire ; je tiens à le remercier ici très respectueusement et suis heureux de saisir cette circonstance pour lui exprimer ma vive et profonde gratitude.

Je prie M. le Professeur Delépine, M. le Professeur Valeur et M. Auger, maître de conférences à la Faculté des Sciences, qui ne m'ont ménagé ni leurs conseils, ni leurs encouragements, d'accepter l'expression de ma vive et respectueuse reconnaissance.

J'ai divisé ce travail en quatre Chapitres.

Le premier comprend la description des préparations d'un certain nombre d'éthers tigliques.

Dans le second, j'ai entrepris une étude mécano-chimique assez

(1) BLAISE, *loc. cit.*

complète de l'éthérification de l'alcool méthylique (1^{mol}) par l'acide tiglique (1^{mol}).

J'ai réuni dans le troisième quelques propriétés physiques des éthers que j'ai obtenus (densités, indices de réfraction, pouvoirs réfringents moléculaires) en y ajoutant les résultats des déterminations effectuées jusqu'à ce jour.

On trouvera dans le dernier Chapitre la description de différents procédés de préparation du chlorure de tiglyle, de l'amide et du nitrile tigliques.

CHAPITRE I.

PRÉPARATION DE QUELQUES ÉTHERS DE L'ACIDE TIGLIQUE.

Quatre préparations d'éthers tigliques ont été antérieurement décrites; ce sont celles des tiglates d'éthyle, de géranyle, de citronellyle et de phényléthyle.

Le tiglate d'éthyle a été préparé par Frankland et Duppa ⁽¹⁾ par l'action du trichlorure de phosphore sur le méthyl-2-butanol-2-oate d'éthyle (méthyléthylglycolate d'éthyle).

Blaise ⁽²⁾ l'a obtenu à côté de l'éther β -chloré dans la déshydratation par le pentachlorure de phosphore du méthyl-2-butanol-3-oate d'éthyle (α -méthyl- β -oxybutyrate d'éthyle); en saponifiant le produit brut de cette opération, il se forme 75 pour 100 d'acide tiglique et une quantité très faible d'acide angélique. La transformation de ces acides en éthers éthyliques s'effectue très facilement en les chauffant au bain-marie, pendant 6 heures, avec 1,5 fois la quantité théorique d'alcool absolu additionné de 15 pour 100 d'acide sulfurique.

Blaise et Courtot ⁽³⁾ ont aussi constaté qu'il se fait du tiglate d'éthyle à côté d'un peu d'angélate dans l'action de l'anhydride phosphorique sur le diméthyl-2.2-propanol-3-oate d'éthyle (oxypivalate d'éthyle).

La déshydratation de l' α -méthyl- β -oxybutyrate d'éthyle avait également été effectuée par Krömer ⁽⁴⁾ au moyen du trichlorure de phosphore.

Dans l'essence de camomille romaine, Köbig ⁽⁵⁾ a signalé la présence d'acide tiglique sous forme d'éther isoamylique, d'éther hexylique et d'éther de l'anthémol. Mais plus tard, Blaise (*loc. cit.*),

(1) FRANKLAND et DUPPA, *Lieb. Ann.*, t. 136, 1865, p. 9 et *Ann. de Chim. e de Phys.*, 4^e série, t. V, 1865, p. 502.

(2) BLAISE, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIX, 1903, p. 330.

(3) BLAISE et COURTOT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série t. XXXV, 1906, p. 362.

(4) KRÖMER, *Arch. der Pharm.*, t. 239, 1901, p. 373.

(5) KÖBIG, *Lieb. Ann.*, t. 195, 1879, p. 100.

se basant sur les expériences de Demarçay ⁽¹⁾, Wislicenus ⁽²⁾ et Fittig ⁽³⁾ et sur une étude personnelle de la saponification de cette essence, a montré qu'il ne s'y trouve que de l'acide angélique; les quantités plus ou moins grandes d'acide tiglique isolées par les premiers auteurs dans la saponification étaient simplement dues à la transformation de l'acide angélique en son stéréoisomère sous l'influence de la chaleur et des alcalis.

Enfin, à l'article « Essence de géranium » du rapport semestriel de la firme allemande Schimmel ⁽⁴⁾, on trouve la préparation des tiglates de phényléthyle, de géranyle et de citronellyle obtenus par action des alcools correspondants sur le chlorure de tiglyle en présence de pyridine et en solution benzénique; ces éthers ont une odeur agréable, mais faible. De plus, on lit dans le même article, que les lessives de saponification des essences de géranium de la Réunion et de l'Algérie contiennent une proportion appréciable d'acide tiglique; me basant sur la remarque de Blaise au sujet de la saponification de l'essence de camomille romaine, il ne me paraît pas impossible que l'acide angélique soit également seul présent dans les essences de géranium et que les angélates de géranyle, de citronellyle et de phényléthyle en soient des constituants odorants. Quoi qu'il en soit, on a coutume d'exprimer en tiglate de géranyle la richesse en éthers des différentes sortes d'essences.

A titre d'indication, j'ai réuni en un Tableau les limites des teneurs en tiglate de géranyle des essences des principales origines; ces chiffres sont empruntés à Gildemeister et Hoffman ⁽⁵⁾.

	Tiglate de géranyle pour 100.
Essence de géranium de La Réunion.....	21 à 33
Essence de géranium d'Afrique.....	14,3 à 29,5
Essence de géranium de France.....	19,4 à 28
Essence de géranium d'Espagne.....	27 à 42
Essence de géranium de Corse....	23,6 à 26,5
Essence allemande ⁽⁶⁾	27,9

(1) DEMARÇAY, *C. R. Acad. Sc.*, t. 83, 1876, p. 906.

(2) WISLICENUS, *Lieb. Ann.*, t. 272, 1892, p. 8.

(3) FITTIG, *Lieb. Ann.*, t. 283, 1894, p. 108.

(4) SCHIMMEL et C^{ie} *Geschäftsbericht*, Okt. 1913, Miltitz bei Leipzig.

(5) GILDEMEISTER et HOFFMANN, *Les huiles essentielles*, 2^e édition, traduction de Laloue, 1914, p. 693.

(6) Un seul échantillon préparé à titre de curiosité.

Telles sont, brièvement résumées, les données en présence desquelles je me suis trouvé quand j'ai entrepris ce travail.

Les méthodes d'éthérification auxquelles je me suis adressé sont les suivantes :

1^o Action de l'alcool en excès sur l'acide en présence d'acide sulfurique (15 pour 100 du poids de l'alcool), procédé indiqué par Blaise pour l'obtention du tiglate d'éthyle. J'ai préparé de cette manière les tiglates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle, d'isobutyle et de capryle.

2^o Action de l'alcool en excès sur l'acide en présence de gaz chlorhydrique; par cette méthode, j'ai obtenu le tiglate de cyclohexanyle.

3^o Action de l'alcool en excès sur le chlorure de l'acide en solution benzénique; cette voie indirecte a été utilisée dans le cas des tiglates de benzyle et de phényléthyle.

Avant de préciser les conditions d'obtention de chaque éther en indiquant le rendement ⁽¹⁾ pour chaque opération, il est intéressant de relater l'insuccès de la préparation du tiglate de cinnamyle par quatre procédés différents. La première opération a été conduite en présence d'acide chlorhydrique gazeux qu'on a fait passer lentement pendant 6 heures dans le mélange d'alcool et d'acide; après addition d'eau, épuisement à l'éther, reprise de solution éthérée par le bicarbonate de sodium, puis séchage au sulfate de sodium et distillation de l'éther, on rectifie; sous 8^{mm}, il passe un peu d'alcool à 109°-113° et le résidu brunâtre ne distille pas à cette pression. On essaie alors sans plus de succès de distiller sous une pression plus basse obtenue à l'aide d'une pompe Moulin; le corps résineux formé se décompose légèrement et possède l'odeur du styrène.

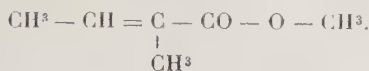
Deux autres opérations ont abouti au même résultat; l'une menée en présence de chlorure de calcium fondu et l'autre conduite sans aucun adjuvant, en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation; il en fut de même de la dernière, où l'on fit réagir le chlorure de tiglyle sur l'alcool cinnamique en solution dans le benzène distillé sur sodium. Une autre voie indirecte (tiglate d'ar-

(1) Aucune indication de rendement ne se trouve dans la bibliographie des éthers tiglyques exposée précédemment.

gent et iodure ou bromure alcoolique) conduirait sans doute au résultat désiré.

MÉTHYL-2-BUTÈN-2-OATE DE MÉTHYLE

(syn. : tiglate de méthyle)



J'ai essayé, tout d'abord, l'éthérification sans catalyseur ni déshydratant. L'acide tiglique a été chauffé au bain-marie pendant 24 heures avec deux fois son poids d'alcool méthylique absolu; dans ces conditions, il ne se forme pas d'éther en quantité appréciable.

J'ai alors suivi les indications données par Blaise (*loc. cit.*) pour la préparation du tiglate d'éthyle. On prend :

Acide tiglique.....	5 ^g
Alcool méthylique distillé sur sodium.....	10
Acide sulfurique à 66° B.....	1,50

et l'on chauffe au bain-marie à reflux pendant 10 heures, le réfrigérant étant muni à son extrémité supérieure d'un tube à chlorure de calcium fondu. On élimine ensuite l'excès d'alcool et d'acide; dans ce but, on traite le mélange par son volume d'eau : une huile surnage. On épuise successivement par 40^{cm³}, 30^{cm³} et 20^{cm³} d'éther, puis on lave la solution étherée avec une solution de bicarbonate de sodium et enfin à l'eau. La solution étherée est séchée sur le sulfate de sodium anhydre et l'éther distillé au bain-marie. On rectifie : il passe 3^g,30 de tiglate de méthyle à 138°-139°. Le rendement de cette opération est donc de 58 pour 100 par rapport à la quantité d'acide mise en expérience.

Indice de saponification :

Substance.....	0 ^g ,2848
KOH alcoolique 0,5 N employée.....	4 ^{cm³} ,95
Trouvé.....	0 ^g ,2821

Toutes les déterminations d'indices de saponification ont été faites en maintenant 1 heure à douce ébullition, 0^g,25 à 0^g,30 de substance dans 20^{cm³} de KOH alcoolique sensiblement 0,50 N. Le

mélange était placé dans un ballon de 60^{cm} surmonté d'un tube de verre de 1^m de long, fixé au col du ballon au moyen d'un bouchon de liège, méthode indiquée pour la détermination de l'indice de saponification des essences (Gildemeister et Hoffmann, *loc. cit.*). Des opérations conduites au moyen d'une potasse 0,1 N ont donné des résultats trop faibles (saponification incomplète) même au bout de 2 heures d'ébullition de même que d'autres effectuées au réfrigérant ascendant avec bouchons de caoutchouc.

D'autre part, la liqueur obtenue après titrage a été légèrement acidifiée puis épuisée à l'éther; l'éther séché et distillé laisse des cristaux fondant exactement à 64°, 5 (acide tiglique).

Densité (1).

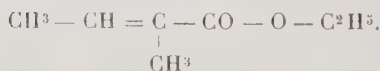
Poids de substance contenu dans le flacon à 0°..	1 ^g ,7176
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1 ^g ,7796
D ₄ ^{0°} du tiglate de méthyle.....	0,9632
Poids de substance contenu dans le flacon à 20°..	1 ^g ,6887
Poids du même volume d'eau à 20°.....	1 ^g ,7760
D ₄ ^{20°} du tiglate de méthyle.....	0,9491

Indice de réfraction (1).

Angle de réfraction du rayon glissant à 17°, 5....	49° 5'
N _D ^{17°,5}	1,43406

MÉTHYL-2-BUTÈN-2-OATE D'ÉTHYLE

(syn. : tiglate d'éthyle)



Blaise (*loc. cit.*) a préparé cet éther en chauffant l'acide tiglique au bain-marie pendant 6 heures avec 1,5 fois la quantité théorique d'alcool absolu additionné de 15 pour 100 d'acide sulfurique.

J'ai opéré dans des conditions identiques, la durée de l'opération ayant été portée à 10 heures. Le produit de la réaction fut traité de la même manière que dans l'opération précédente. En employant 20^g d'acide tiglique, j'ai obtenu 20^g d'éther passant à 152°-153°, soit un rendement de 78 pour 100.

(1) La description des méthodes suivies et la discussion de la précision des mesures fera l'objet d'un Chapitre spécial.

Indice de saponification.

Substance	0 ^g , 2666
KOH alcoolique 0,5 N employée	4 ^{cm³} , 15
Trouvé.....	0 ^g , 2656

Densité (¹).

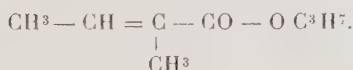
Poids de substance contenu dans le flacon à 0°... 1 ^g , 6767	
Poids du même volume d'eau à 0°..... 1 ^g , 7796	
D ₄ ^{0°} du tiglate d'éthyle..... 0,9419	
Poids de substance contenu dans le flacon à 19°.. 1 ^g , 6481	
Poids du même volume d'eau à 19°..... 1 ^g , 7771	
D ₄ ^{19°} du tiglate d'éthyle..... 0,9251	

Indice de réfraction.

Angle de réfraction du rayon glissant à 20°.....	49° 33'
N _D ^{20°}	1,43125

MÉTHYL-2-BUTÈN-OATE DE PROPYLE

(syn. : tiglate de propyle)



L'alcool propylique utilisé pour cette préparation a été distillé sur sodium et bouillait à 96°, 5.

On a maintenu au bain d'huile à 120°-125° pendant 10 heures :

Acide tiglique.....	5 ^g
Alcool propylique anhydre.....	10
Acide sulfurique à 66° B.....	1,50

Après élimination de l'alcool et de l'acide en excès comme précédemment et rectification, on obtient 5^g, 40 d'éther passant à 174°-176° (rendement 76 pour 100).

Indice de saponification.

Substance	0 ^g , 3049
KOH alcoolique 0,5 N employée.....	4 ^{cm³} , 25
Trouvé.....	0 ^g , 3017

(¹) Frölich et Geuther (*Zeitsch. für Chemie*, t. 13, 1870, p. 551) ont indiqué D₂₁⁰ = 0,926, et Beilstein et Wiegand (*Ber. der Deutsch. Chem. Gesellschaft*, t. 17, 1884, p. 2262) D₂₀⁰ = 0,9415.

Densité.

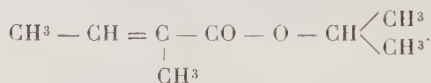
Poids de substance contenu dans le flacon à 0°. . .	1 ^g ,6500
Poids du même volume d'eau à 0°.	1 ^g ,7796
D ₄ ^{0°} du tiglate de propyle.	0,9269
Poids de substance contenu dans le flacon à 19°. . .	1 ^g ,6222
Poids du même volume d'eau à 19°.	1 ^g ,7771
D ₄ ^{19°} du tiglate de propyle.	0,9112

Indice de réfraction.

Angle de réfraction du rayon glissant à 18°, 5. .	49° 4'
N _D ^{18°,5}	1,43417

MÉTHYL-2-BUTÈN-2-OATE DE PROPYLE 2

(syn. : tiglate d'isopropyle)



Le mélange

Acide tiglique.	5 ^g
Propanol-2 distillé sur sodium.	10
Acide sulfurique à 66° B.	1,50

maintenu 10 heures à 115°-120° et traité de la même manière que dans la préparation de l'isomère à chaîne normale donne 5^g d'éther passant à 163°-164° correspondant à un rendement de 70,4 pour 100.

Indice de saponification.

Substance.	0 ^g ,2945
KOH alcoolique 0,5 N employée.	4 ^{cm} 3,05
Trouvé	0 ^g ,2875

Densité.

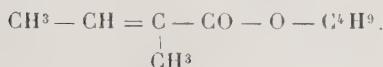
Poids de substance contenu dans le flacon à 0°. . .	1 ^g ,6284
Poids du même volume d'eau à 0°.	1 ^g ,7796
D ₄ ^{0°} du tiglate d'isopropyle.	0,9148
Poids de substance contenu dans le flacon à 15°. . .	1 ^g ,6059
Poids du même volume d'eau à 15°.	1 ^g ,7783
D ₄ ^{15°} du tiglate d'isopropyle.	0,9022

Indice de réfraction.

Angle de réfraction du rayon glissant à 19°. . . .	50° 4'
N _D ^{19°}	1,42815

MÉTHYL-2-BUTÈN-2 OATE DE BUTYLE

(syn. : tiglate de butyle)



Le butanol utilisé pour cette opération bouillait à 117°-118°. On a maintenu à 135°-140° pendant 12 heures et demie :

Acide tiglique.....	5 ^g
Alcool butylique distillé sur Na.....	10
Acide sulfurique à 66° B.....	1,50

La quantité d'eau ajoutée pour l'élimination de l'alcool a été portée à 120^{cm³} ; l'épuisement à l'éther, l'addition de bicarbonate de sodium, etc., ont été faits comme dans les opérations précédentes. 5^g de produit passent à 85°-86° sous 19^{mm}. Rendement 64 pour 100.

Indice de saponification.

Substance.....	0 ^g ,3012
KOH alcoolique 0,5 N employée.....	3 ^{cm³} ,95
Trouvé.....	0 ^g ,3081

Densité.

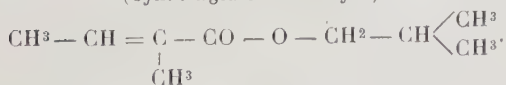
Poids de substance contenu dans le flacon à 0°.	1 ^g ,6407
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1 ^g ,7796
D ₄ ^{0°} du tiglate de butyle.....	0,9217
Poids de substance contenu dans le flacon à 19°.	1 ^g ,6146
Poids du même volume d'eau à 19°.....	1 ^g ,7771
D ₄ ^{19°} du tiglate de butyle.....	0,9074

Indice de réfraction.

Angle de réfraction du rayon glissant à 18°.....	48°24'
N _D ^{18°}	1,43818

MÉTHYL-2-BUTÈN-2 OATE DE MÉTHO-2-PROPYLE

(syn. : tiglate d'isobutyle)



En employant les mêmes proportions d'acides tiglique et sulfurique et d'alcool isobutylique distillé sur sodium bouillant à 107°

que dans la préparation de l'isomère à chaîne normale, et maintenant le mélange 13 heures dans le même intervalle de température, j'ai isolé dans des conditions identiques la même quantité de produit, soit 5g, correspondant donc au même rendement de 64 pour 100. Le tiglolate d'isobutyle bout à 82°-82°,5 sous 20^{mm}.

Indice de saponification.

Substance.....	0g,3097
KOH alcoolique 0,5 N employée.....	3cm ³ ,9
Trouvé.....	0g,3072.

Densité.

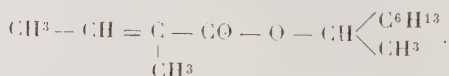
Poids de substance contenu dans le flacon à 0°.	1g,6266
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1g,7796
D ₄ ^{0°} du tiglolate d'isobutyle.....	0,9138
Poids de substance contenu dans le flacon à 16°.	1g,6033
Poids du même volume d'eau à 16°.....	1g,7780
D ₄ ^{16°} du tiglolate d'isobutyle.....	0,9007

Indice de réfraction.

Angle de réfraction du rayon glissant à 19°.....	49°8'
N _D ^{19°}	1,43377

MÉTHYL-2-BUTÈN-2-OATE D'OCTYLE-2

(syn. : tiglolate de capryle)



Le méthylhexylcarbinol employé bouillait à 178°-179°.

On a porté à 140°-150° pendant 11 heures et demie :

Acide tiglique.....	5g
Alcool caprylique anhydre.....	15
Acide sulfurique à 66° B.....	2,25

J'ai éliminé l'acide sulfurique en ajoutant au mélange quatre fois son volume d'eau ; j'ai épuisé à trois reprises à l'éther, employant successivement 60^{cm³}, 50^{cm³} et 40^{cm³}. Cette solution éthérée a été agitée avec 5g de bicarbonate de sodium dissous dans 60^{cm³} d'eau pour éliminer l'acide tiglique non éthérifié. On a séché ensuite sur sulfate de sodium anhydre puis distillé l'éther et rectifié.

Sous 14^{mm} il passe d'abord de l'alcool caprylique à 78°-80°, puis

de 80° à 130° une portion intermédiaire et à 130°-131° on recueille 4^g de tiglate de capryle.

La portion 80°-130° sous 14^{mm} fut de nouveau distillée à la pression ordinaire. A 125°-128° il passe du caprylène ⁽¹⁾ vraisemblablement formé par déshydratation de l'alcool sous l'influence de l'acide sulfurique, puis à 179°-180° de l'alcool caprylique.

Le rendement en éther caprylique est de ce fait peu satisfaisant : 37,7 pour 100.

Indice de saponification.

Substance.....	0 ^g , 2696
KOH alcoolique 0,5 N employée	2 ^{cm} ³ , 45
Trouvé.....	0 ^g , 2597

Densité.

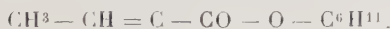
Poids de substance contenu dans le flacon à 0°.	1 ^g , 5805
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1 ^g , 7796
D ₄ ⁰ du tiglate de capryle.....	0,8879
Poids de substance contenu dans le flacon à 17°.	1 ^g , 5554
Poids du même volume d'eau à 17°.....	1 ^g , 7777
D ₁₇ ¹⁷ du tiglate de capryle.....	0,8738

Indice de réfraction.

Angle de réfraction du rayon glissant à 18°.....	47°58'
N _D ^{18°}	1,44079

MÉTHYL-2-BUTÈN-2-OATE DE CYCLOHEXANYLE

(syn. : tiglate de cyclohexanyle)



Dans le mélange

Acide tiglique.....	5 ^g
Cyclohexanol (3 fois la quantité théorique).....	15 ^g

maintenu à 140°-150°, j'ai fait passer un courant lent de gaz chlorhydrique sec pendant 9 heures. Le cyclohexanol étant soluble dans 28 parties d'eau à la température ordinaire, j'ai ajouté 400^{cm}³ d'eau au mélange pour éliminer l'excès d'alcool. J'ai continué l'opération exactement comme dans la préparation du tiglate de

(1) Le produit isolé était plus léger que l'eau et absorbait le brome.

méthyle. La rectification fournit 6^g,50 de produit passant exactement à 117°₅ sous 13^{mm}, qui correspondent à 71,4 pour 100 de la quantité théorique.

Indice de saponification.

Substance.....	0 ^g ,2645
KOH alcoolique 0,5 N employée.....	2 ^{cm} ³ ,9
Trouvé.....	0 ^g ,2639

Densité.

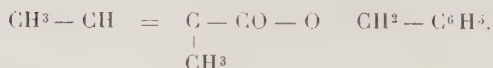
Poids de substance contenu dans le flacon à 0°.	1 ^g ,7552
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1 ^g ,7796
D ₄ ^{0°} du tiglate de cyclohexanyle.....	0,9859
Poids de substance contenu dans le flacon à 18°.	1 ^g ,7285
Poids du même volume d'eau à 18°.....	1 ^g ,7774
D ₄ ^{18°} du tiglate de cyclohexanyle.....	0,9711

Indice de réfraction.

Angle de réfraction du rayon glissant à 20°....	43°36'
N _D ^{20°}	1,46698

MÉTHYL-2-BUTÈN-2-OATE DE PHÉNO-MÉTHYLE

(syn. : tiglate de benzyle)



La première tentative d'éthérification directe en présence d'acide chlorhydrique gazeux a été infructueuse. L'alcool benzylique s'éthérifie avec une telle facilité qu'on obtient du chlorure de benzyle ⁽¹⁾ en grande quantité et un corps résineux ne distillant pas dans le vide, constitué vraisemblablement par de la résine de benzyle.

Je me suis alors adressé à une méthode indirecte. Dans un ballon bien sec, on introduit successivement :

Chlorure de tiglyle.....	6 ^g
Benzène distillé sur sodium.....	40
Alcool benzylique (ébull. 103°-104° : 18 ^{mm}).....	10

On réunit le ballon au moyen d'un bouchon de liège à un réfrigé-

(1) Le produit isolé passait à 71° — 73° sous 17^{mm}.

rant ascendant bien sec et muni à l'extrémité supérieure d'un tube à chlorure de calcium fondu.

On agite de temps en temps et l'on ne constate aucun dégagement de chaleur; on chauffe alors au bain-marie 3 à 4 heures, puis on distille la benzine. Le chlorure d'acide en excès est éliminé par le bicarbonate de sodium. Des additions successives d'éther enlèvent le tiglate formé et l'alcool en excès; la solution éthérée est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium anhydre. On distille l'éther et rectifie: il passe d'abord un peu d'alcool benzylique, puis à 143°-144° sous 12^{mm}, 65,30 de tiglate de benzyle, soit un rendement de 74 pour 100.

Indice de saponification.

Substance.....	0 ^g , 2682
KOH alcoolique 0,5N employée.....	2 ^{cm} ³ , 8
Trouvé.....	0 ^g , 2660

Densité.

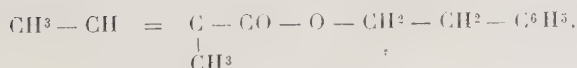
Poids de substance contenu dans le flacon à 0°.	1,8705
Poids du même volume d'eau à 0°.....	1,7796
D ₄ ^{0°} du tiglate de benzyle.....	1,0507
Poids de substance contenu dans le flacon à 17°.	1,8499
Poids du même volume d'eau à 17°.....	1,7777
D ₄ ^{17°} du tiglate de benzyle.....	1,0393

Indice de réfraction.

Angle de réfraction du rayon glissant à 17°.....	34° 28'
N _D ^{17°}	1,51898

MÉTHYL-2-BUTÈN-2-OATE DE PHÉNO-ÉTHYLE-2

(syn. : tiglate de phényléthyle)



Le tiglate de phényléthyle a été préparé par la méthode utilisée pour l'obtention du tiglate de benzyle. Un mélange de 6^g de chlorure de tiglyle, 40^g de benzène sec et de 15^g d'alcool phényléthylique a été chauffé 5 heures au bain-marie. Après élimination de la benzine et du chlorure d'acide en excès, on rectifie sous 12^{mm} et recueille à 153°-154°, 65,80 de tiglate de phényléthyle (rendement : 66,6 pour 100).

Schimmel (*loc. cit.*) a indiqué comme point d'ébullition de ce composé 130° - 140° sous 7^{mm} .

Indice de saponification.

Substance.....	$0^{\text{g}}, 2569$
KOH alcoolique 0,5N employée.....	$2^{\text{cm}^3}, 45$
Trouvé.....	$0^{\text{g}}, 2499$

Densité.

Schimmel (<i>loc. cit.</i>) a également donné la densité de ce composé : $D^{15^{\circ}}$	$1, 0257$
Poids de substance contenu dans le flacon à 0°	$1^{\text{g}}, 8389$
Poids du même volume d'eau à 0°	$1^{\text{g}}, 7796$
$D_4^{0^{\circ}}$ du tiglate de phényléthyle.....	$1, 0330$
Poids de substance contenu dans le flacon à 20°	$1^{\text{g}}, 8143$
Poids du même volume d'eau à 20°	$1^{\text{g}}, 7760$
$D_4^{20^{\circ}}$ du tiglate de phényléthyle.....	$1, 0252$

Indice de réfraction.

Angle de réfraction du rayon glissant à 20°	$35^{\circ} 43'$
$N_D^{20^{\circ}}$	$1, 51221$

CHAPITRE II.

ÉTUDE MÉCANOCHIMIQUE DE L'ÉTHÉRIFICATION DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE PAR L'ACIDE TIGLIQUE.

Sudborough et Davies (1) ont donné antérieurement une constante de vitesse de réaction pour l'acide tiglique et l'alcool méthylique : la valeur de cette constante, pour la réaction effectuée à la température de 15°, qu'ils appellent $E_{\text{C.H}^3\text{OH}}^{15^\circ}$, est de 0,408; elle ne représente pas la véritable constante d'équilibre d'une réaction bimoléculaire réversible.

En effet, ces auteurs ont fait réagir l'acide tiglique et aussi d'autres acides acryliques substitués, en présence d'un grand excès d'alcool méthylique et en employant l'acide chlorhydrique comme catalyseur. L'alcool étant en très grand excès par rapport à la quantité d'acide mise en expérience, sa concentration peut être considérée comme invariable pendant toute la durée de la réaction; de sorte que Sudborough et Davies ont calculé la constante au moyen de la formule $\frac{1}{t} \text{Log} \frac{a}{a-x}$ (2), expression générale des réactions monomoléculaires irréversibles. Les constantes ainsi déterminées sont donc comparables entre elles, mais il ne saurait être question de la constante d'équilibre K, rapport des constantes des deux réactions inverses, d'une réaction bimoléculaire et réversible, ainsi que semblerait l'indiquer le titre du Mémoire des auteurs anglais : *Esterification constants of substituted acrylic acids*.

J'ai étudié, à la température de 154°-158°, le cas où le système initial comprend : alcool méthylique absolu, 1^{mol}; acide tiglique séché dans le vide sulfurique, 1^{mol}. En choisissant ainsi la température de la réaction et les concentrations initiales, j'ai pu déter-

(1) SUDBOROUGH et DAVIES, *Chem. Soc.*, t. 95, 1909, p. 975.

(2) Dans ce Chapitre j'ai employé les notations courantes : Log, pour les logarithmes népériens, et log, pour les logarithmes vulgaires.

miner en même temps les valeurs de la vitesse et de la limite d'éthérification telles que les avait définies autrefois Menschoutkine et les comparer aux chiffres antérieurement indiqués.

I. *Mode opératoire.* — Je me suis tout d'abord heurté à une petite difficulté expérimentale : une molécule d'acide tiglique n'étant pas entièrement soluble à froid dans une molécule d'alcool méthylique, je ne pouvais songer à faire une solution d'acide dans l'alcool dans des proportions équimoléculaires pour la répartir ensuite en petites ampoules ainsi qu'on le fait habituellement dans ce genre de déterminations.

J'ai donc opéré de la manière suivante : dans une série de tubes bien secs de 10^{cm} à 12^{cm} de long et de 1^{cm},5 de diamètre, tarés au préalable, on introduit des quantités voisines de 0^g,25 ou 0^g,50 d'acide tiglique séché dans le vide; une seconde pesée donne exactement le poids d'acide mis en expérience. On étire ensuite les tubes au quart environ de leur hauteur, comptée à partir de la base, en ayant soin de ménager entre les deux parties du tube un rétrécissement capillaire. La quantité équimoléculaire calculée d'alcool méthylique rigoureusement sec (distillé sur sodium) correspondant à la quantité d'acide tiglique pesée est alors introduite au moyen d'une pipette à bout finement étiré.

On sépare rapidement à la flamme les deux parties du tube et scelle en même temps l'ampoule inférieure. Il suffit de porter les ampoules ainsi préparées dans un thermostat constitué d'un bain d'huile maintenu à 154°-158° au moyen d'un régulateur à mercure analogue à celui de Chancel pour les étuves. Aux différents temps notés, on prélève une ampoule, l'essuie au papier puis la lave à l'éther et la sèche; on la brise ensuite dans 100^{cm}³ d'alcool à 50° environ, neutralisé au préalable et titre l'acide restant au moyen de l'eau de baryte en employant la phtaléine comme indicateur. La solution de baryte employée fut titrée par rapport à l'acide tiglique : 1^{cm}³ correspondait à 0^g,0101 d'acide tiglique anhydre.

II. *Résultats expérimentaux.* — Les résultats expérimentaux sont résumés dans le Tableau suivant : la cinquième colonne (1 — x) représente les quantités d'alcool (ou d'acide) non éthérifiées

rapportées à l'unité; la sixième colonne x représente par conséquent les quantités d'alcool (ou d'acide) éthérifiées rapportées également à l'unité. En d'autres termes, x désigne la fraction de molécule-gramme d'éther ou d'eau formée.

Temps en heures.	Acide tiglique introduit.	Alcool méthylique introduit.	Nombre de cm ³ de solution de baryte.	$1 - x.$	$x.$
1.....	0,4908	0,157	44,3	0,911	0,089
2.....	0,2418	0,077	20,1	0,839	0,161
4.....	0,2787	0,089	19,9	0,721	0,279
9.....	0,2554	0,082	14,5	0,573	0,427
18.....	0,4966	0,159	21,4	0,435	0,565
47.....	0,5020	0,161	16,3	0,327	0,673
72.....	0,4737	0,152	13,2	0,281	0,719
93.....	0,1946	0,062	5,45	0,282	0,718
123.....	0,1902	0,061	5,35	0,284	0,716
145.....	0,2514	0,080	7,1	0,285	0,715

III. *Vitesse et limite d'éthérification d'après Menschoutkine.* — Cet auteur a défini la vitesse d'éthérification : la quantité d'acide, rapportée à 100^g de substance, éthérifiée après 1 heure à 155° dans un mélange renfermant des proportions équimoléculaires d'alcool et d'acide. La quantité d'acide éthérifiée dans ces conditions est dans le cas présent de 8,9.

La limite d'éthérification est la quantité éthérifiée au bout de 144 à 216 heures toujours dans les mêmes conditions. Dans le cas actuel, la limite est atteinte pratiquement au bout de 100 heures, elle est sensiblement égale à 71,5.

Menschoutkine (1) a donné les chiffres suivants dans le cas de l'éthérification de l'alcool isobutylique par des acides tertiaires $C^nH^{2n-2}O^2$: 3 pour la vitesse et 69,3 pour la limite.

IV. *Déterminations de la constante d'équilibre K, des constantes d'éthérification k_e et de saponification k_s (2).* — Le sys-

(1) MENSCHOUTKINE, *Journ. Soc. Chim. russe*, t. 13, 1881, p. 576.

(2) Je me suis inspiré pour la présentation de cette partie de la thèse, du plan suivi par C. Moureu au Chapitre « Mécanisme des réactions » dans la récente édition de son ouvrage « *Notions fondamentales de Chimie organique* ». Gauthier-Villars, 1917.

tème initial comprend 1^{mol} d'acide tiglique et 1^{mol} d'alcool méthylique. Désignons par x la concentration moléculaire de l'éther et par suite celle de l'eau formés au temps t , par l les concentrations moléculaires des mêmes substances à l' ∞ ; on a

Temps.	Concentration ordinaire			
	Alcool.	Acide.	Éther.	Eau.
0.....	1	1	0	0
t	$1-x$	$1-x$	x	x
∞	$1-l$	$1-l$	l	l

En représentant par v_e la vitesse d'éthérification, v_s la vitesse de saponification et appliquant, au temps t , la loi d'action de masse prise sous sa forme cinétique, on peut poser

$$v_e = k_e(1-x)^2 \quad \text{et} \quad v_s = k_s x^2.$$

La vitesse de réaction V à l'instant t est représentée par la différence des vitesses des deux réactions inverses; elle est exprimée par le rapport $\frac{dx}{dt}$ de l'augmentation infinitésimale dx de la concentration moléculaire de l'éther formé à la variation infiniment petite correspondante du temps dt , d'où

$$(1) \quad V = v_e - v_s = \frac{dx}{dt} = k_e(1-x)^2 - k_s x^2.$$

En séparant les variables et intégrant, en tenant compte qu'au temps $t=0$, on a $x=0$, il vient l'expression

$$\log \frac{1-x \left(1 - \sqrt{\frac{k_s}{k_e}} \right)}{1-x \left(1 + \sqrt{\frac{k_s}{k_e}} \right)} = \frac{k_e}{k_s} \sqrt{\frac{k_s}{k_e}} t,$$

dans laquelle il suffit de remplacer x successivement par des valeurs x_1 et x_2 déterminées aux temps t_1 et t_2 pour obtenir deux équations à deux inconnues k_e et k_s . Le rapport $\frac{k_e}{k_s}$ donne K la constante d'équilibre.

Il est plus facile d'obtenir directement cette constante en considérant tout de suite l'état d'équilibre. A ce moment, la vitesse de réaction V est nulle et l'on a, en appliquant la même règle que précédemment,

$$V_l = k_e(1-l)^2 - k_s l^2 = 0,$$

d'où

$$K = \frac{k_e}{k_s} = \frac{l^2}{(1-l)^2} = \frac{0,715^2}{0,285^2} = 6,29$$

On a aussi

$$\sqrt{\frac{k_s}{k_e}} = \frac{0,285}{0,715}.$$

Pour déterminer k_e , remplaçons le radical $\sqrt{\frac{k_s}{k_e}}$ dans l'équation (2) par sa valeur ainsi obtenue, il vient

$$(3) \quad \text{Log} \frac{0,715 - 0,430x}{0,715 - x} = \frac{0,570}{0,715} k_e t.$$

Faisant $x = 0,565$ pour $t = 18$ dans cette expression, on en déduit la valeur

$$k_e = 0,07988.$$

Enfin, connaissant K et k_e on calcule immédiatement k_s

$$k_s = 0,01269.$$

En résumé, dans des conditions précisées plus haut, c'est-à-dire pour la réaction de 1^{mol} d'acide tiglique sur 1^{mol} d'alcool méthylique à 154°-158°, les valeurs des constantes de réaction sont :

Constante d'équilibre.....	$K = 6,29$
Constante d'etherification.....	$k_e = 0,07988$
Constante de saponification.....	$k_s = 0,01269$

V. *Calcul des valeurs de x. Courbe d'éthérification.* — Les valeurs de x peuvent se calculer aisément connaissant k_e et t au moyen de l'équation (3). Cette expression donne en effet, en lui appliquant la définition du logarithme népérien

$$(4) \quad e^{\frac{0,570}{0,715} k_e t} = \frac{0,715 - 0,430x}{0,715 - x}.$$

D'où l'on tire x :

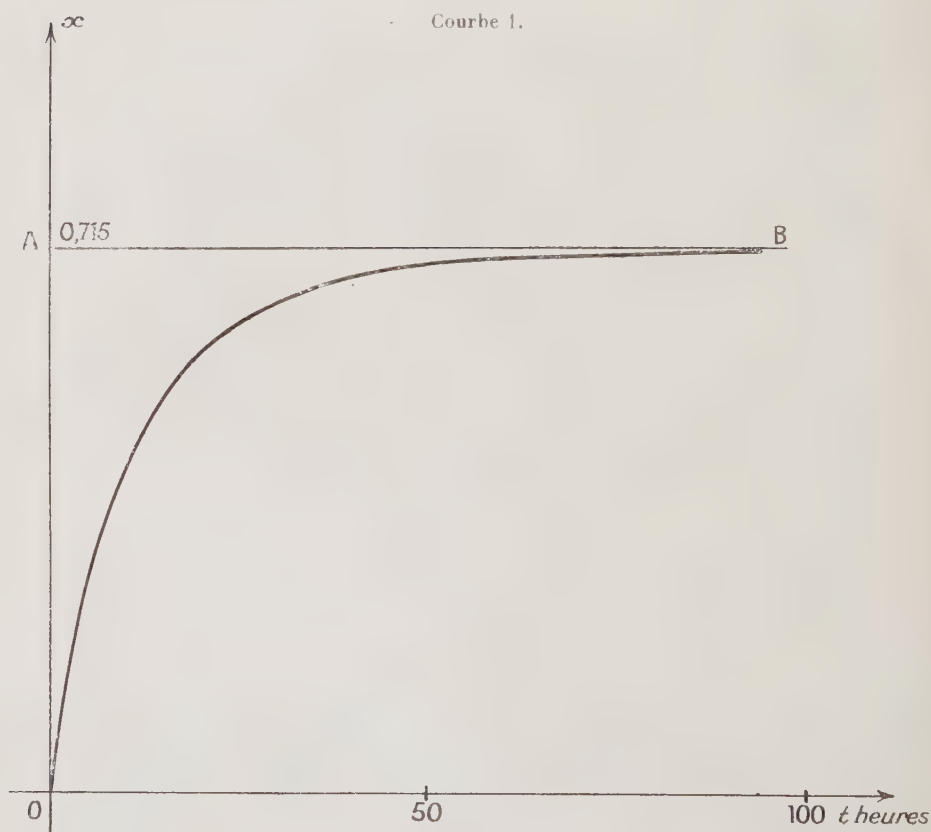
$$(5) \quad x = \frac{0,715 \left(e^{\frac{0,570}{0,715} k_e t} - 1 \right)}{\frac{0,570}{0,715} k_e t - 0,430},$$

expression dans laquelle il suffit de remplacer k_e par sa valeur et t par les différents temps pour obtenir les valeurs correspondantes de x .

J'ai réuni ces différentes valeurs ainsi calculées dans le Tableau

suivant, en indiquant en regard les valeurs établies par l'expérience :

t en heures.	x	
	calculé.	trouvé.
1.....	0,073	0,089
2.....	0,137	0,161
4.....	0,241	0,279
9.....	0,411	0,427
18.....	»	0,565
47.....	0,694	0,673
72.....	0,710	0,719
93.....	0,713	0,718
123.....	0,714	0,716
145.....	0,714	0,715



En portant en abscisses les temps et en ordonnées les fractions de molécule-gramme d'éther formées, j'ai construit par points la courbe 1 représentant la marche de l'éthérification; cette courbe admet pour asymptote la droite AB ($x = 0,715$).

VI. *Calcul des valeurs de V, v_e et v_s aux différents temps. Courbes des vitesses.* — Des équations

$$v_e = k_e(1 - x)^2,$$

$$v_s = k_s x^2,$$

$$V = v_e + v_s$$

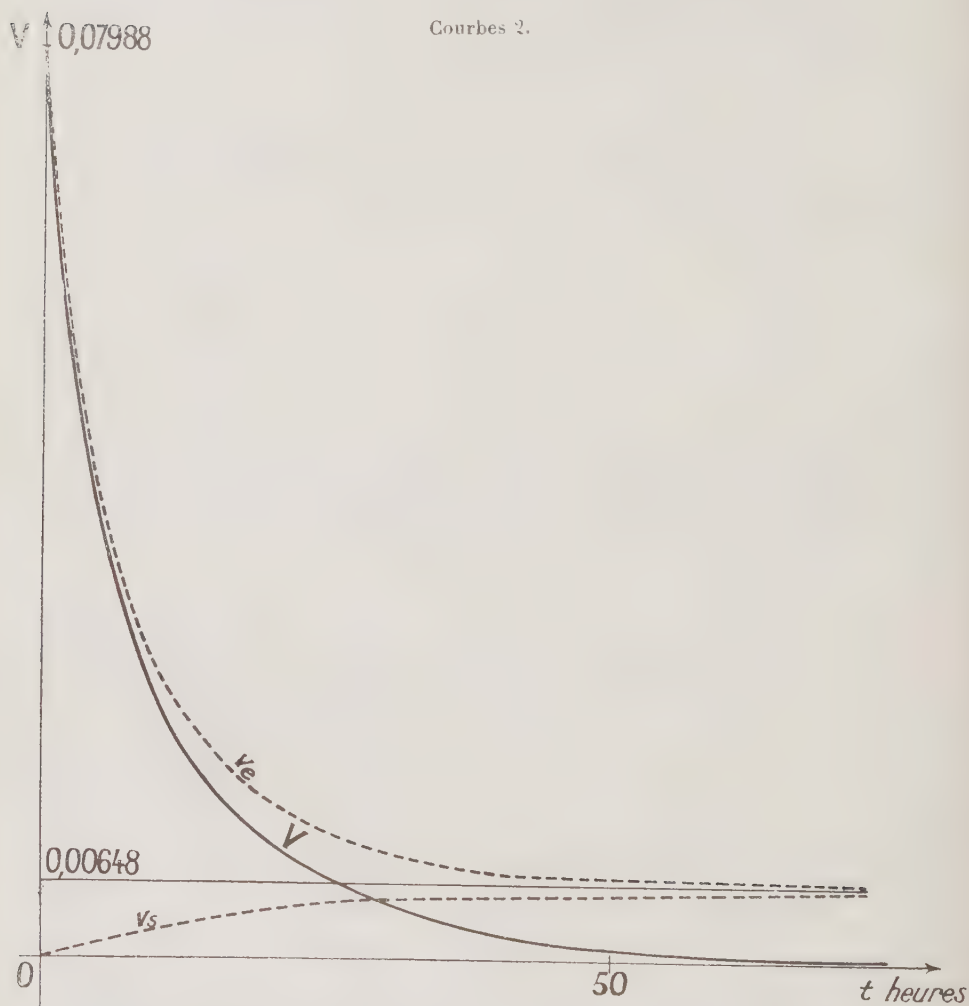
on peut déduire à chaque instant les valeurs de v_e , v_s et V en remplaçant x par sa valeur tirée de (5) au temps t . On obtient ainsi les variations des différentes vitesses de réaction en fonction du temps consignées dans le Tableau suivant :

t en heures.	V_e	V_s	V.
0.....	0,07988	0	0,07988
1.....	0,06864	0,00006	0,06858
2.....	0,05949	0,00023	0,05926
4.....	0,04601	0,00073	0,04528
9.....	0,02771	0,00214	0,02557
18.....	0,01518	0,00403	0,01115
47.....	0,00747	0,00611	0,00136
72.....	0,00671	0,00639	0,00032
93.....	0,00657	0,00645	0,00012
123.....	0,00653	0,00646	0,00007
145.....	0,00653	0,00646	0,00007

En portant en abscisses les temps et en ordonnées les différentes valeurs correspondantes de v_e , v_s et V, on construit respectivement par points les courbes 2 de variation des vitesses d'éthérification v_e , de saponification v_s (courbes en pointillé) et de la vitesse résultante V (courbe en trait plein) en fonction du temps; les ordonnées de cette dernière sont évidemment égales à la différence des ordonnées de v_e et de v_s .

On voit également que les vitesses v_e et v_s tendent vers une

Courbes 2.



limite commune égale à 0,00648. En effet, l'application de la loi d'action de masse prise sous forme cinétique aux conditions d'équilibre, donne

$$V_{el} = V_{sl} = k_a(1-l)^2 = k_s l^2 = 0,01269 \times \overline{0,715}^2 = 0,00648.$$

CHAPITRE III.

POINTS D'ÉBULLITION, DENSITÉS, INDICES DE RÉFRACTION, POUVOIRS RÉFRIGÉRENTS MOLÉCULAIRES DES ÉTHERS DE L'ACIDE TIGLIQUE.

POINTS D'ÉBULLITION.

En tête de ce Chapitre, j'ai tenu à réunir en un Tableau les points d'ébullition des différents éthers que j'ai préparés, en y ajoutant ceux antérieurement indiqués dans la bibliographie :

	Points d'ébullition.	Pression.
Tiglate de méthyle.....	138 ⁰ -139 ⁰	ordinaire
» d'éthyle.....	152-153	id.
» d'éthyle.....	156 (corr.) (1)	id.
» d'éthyle.....	152 (2)	id.
» de propyle.....	174-176	id.
» d'isopropyle.....	163-164	id.
» de butyle.....	85-86	19 ^{mm}
» d'isobutyle.....	82-82,5	20
» de capryle.....	130-131	14
» de benzyle.....	143-144	12
» de phényléthyle....	153-154	12
» de phényléthyle....	139-140 (3)	7
» de cyclohexanyle...	117 ⁰ ,5	13
» de citronellyle....	144-145 (3)	7
» de géranyle.....	149-151 (3)	7

Les prévisions théoriques sont ici entièrement vérifiées en particulier pour les termes de la série acyclique dont j'ai préparé sept représentants. Le point d'ébullition s'élève avec le nombre

(1) FROHLICH et GEUTHNER, *Zeitsch. für Ch.*, t. 13, 1870, p. 551.

(2) BEILSTEIN et WIEGAND, *Ber. der Deutsch. Ch. m. Gesellschaft*, t. 17, 1884, p. 2262.

(3) SCHIMMEL et C^{ie}, *loc. cit.*

des atomes de carbone dans chaque série homologue; la différence entre les points d'ébullition de deux termes consécutifs diminue à mesure que l'on monte dans la série, mettant toutefois à part le premier terme de la série acyclique; enfin, parmi les isomères, la ramification de la chaîne abaisse le point d'ébullition.

DENSITÉS.

Les densités ont été rapportées à l'eau à 4° et les déterminations ont été effectuées par la méthode du flacon à la température de la glace fondante, puis à la température du laboratoire : le volume du flacon employé était voisin de 1^{cm}³, 8. On a négligé les corrections dues à la poussée de l'air et à la dilatation.

Précision des mesures. — L'expression qui donne la densité par la méthode que j'ai suivie est

$$D_t = \frac{P}{P'} \cdot E_t,$$

dans laquelle P désigne le poids de substance contenu dans le picnomètre à la température t , P' le poids d'un même volume d'eau à t' , E_t la densité de l'eau à la même température. E_t étant très voisin de l'unité, nous pouvons considérer pour le calcul de l'erreur, la relation approchée $D = \frac{P}{P'}$. On sait que l'erreur relative commise sur la densité s'obtient en prenant la différentielle logarithmique de cette expression.

On a donc

$$\frac{dD}{D} = \frac{dP}{P} - \frac{dP'}{P'}.$$

Les valeurs de dP et de dP' dépendent d'une part de la précision avec laquelle on a ramené le niveau du liquide et de l'eau au repère, et de l'autre, de la sensibilité de la balance. Supposons que, dans les deux cas, le ménisque soit à moins de 0^{mm}, 25 du trait de jauge; le diamètre de la section du tube à cet endroit étant au plus de 1^{mm} et les éthers examinés ayant des densités voisines de 1, l'erreur absolue est au plus de 0^{mg}, 2. Les pesées étant faites à 0^{mg}, 2 près, il faut ajouter ce chiffre au précédent pour obtenir la limite des erreurs absolues dP et dP' . Le flacon utilisé ayant une capa-

cité voisine de 2^{cm^3} , les erreurs relatives $\frac{dP}{P}$ et $\frac{dP'}{P'}$ sont inférieures à $\frac{1}{5000}$ et par conséquent $\frac{dD}{D}$ est inférieur à $\frac{4}{10000}$; comme D est sensiblement égal à l'unité, dans tous les cas, on a $dD < 0,0004$.

Les densités des éthers indiquées ci-dessous sont donc connues pour la plupart avec trois décimales exactes, la quatrième est incertaine.

Comme pour les points d'ébullition, j'ai ajouté dans ce Tableau les densités antérieurement établies :

	Densités à 0°.	Densités à la température du laboratoire
Tiglate de méthyle.....	$D_4^{0°} = 0,9632$	$D_4^{20°} = 0,9491$
» d'éthyle.....	$\left\{ \begin{array}{l} D_4^{0°} = 0,9419 \\ D_4^{0°} = 0,9425 \end{array} \right. \quad (1)$	$\left\{ \begin{array}{l} D_4^{19°} = 0,9251 \\ D_4^{21°} = 0,926 \end{array} \right. \quad (2)$
» de propyle.....	$D_4^{0°} = 0,9269$	$D_4^{19°} = 0,9112$
Tiglate d'isopropyle.....	$D_4^{0°} = 0,9148$	$D_4^{15°} = 0,9022$
» de butyle.....	$D_4^{0°} = 0,9217$	$D_4^{15°} = 0,9074$
» d'isobutyle.....	$D_4^{0°} = 0,9138$	$D_4^{16°} = 0,9007$
» de capryle.....	$D_4^{0°} = 0,8879$	$D_4^{18°} = 0,8738$
» de benzyle.....	$D_4^{0°} = 1,0507$	$D_4^{17°} = 1,0393$
» de phényléthyle.....	$D_4^{0°} = 1,0330$	$\left\{ \begin{array}{l} D_4^{20°} = 1,0252 \\ D_4^{15°} = 1,0257 \end{array} \right. \quad (3)$
» de cyclohexanyle.....	$D_4^{0°} = 0,9859$	$D_4^{18°} = 0,9711$
» de citronellyle.....	»	$D_4^{15°} = 0,9090 \quad (3)$
» de géranyle.....	»	$D_4^{15°} = 0,9279 \quad (3)$

L'examen de ce Tableau permet les constatations suivantes : dans chaque série homologue la valeur de la densité diminue avec l'accroissement du nombre d'atomes de carbone; mettant à part le premier terme de la série acyclique, la différence entre les densités de deux termes consécutifs diminue à mesure qu'on monte dans la série et enfin, parmi les isomères, la ramification de la chaîne amène un abaissement de la valeur de la densité.

INDICES DE RÉFRACTION.

Les mesures d'indices de réfraction des éthers tigliques ont été

(1) FROLICH et GEUTHER, *loc. cit.*

(2) BEILSTEIN et WIEGAND, *loc. cit.*

(3) SCHIMMEL et C^{ie}, *loc. cit.*

effectuées à la température du laboratoire au moyen d'un réfractomètre de Pulfrich dont le prisme possédait pour la raie D, un indice de 1,62098 à 18°. Appelant N l'indice de réfraction du prisme, δ l'angle d'émergence du rayon glissant, on sait que l'indice de réfraction n du liquide contenu dans la cuvette cylindrique est donné par l'expression

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \delta}.$$

Pratiquement une table est jointe à l'appareil et, connaissant l'angle δ , on trouve en regard la valeur de n avec cinq décimales.

Précision des mesures. — Nous venons de voir que l'expression qui donne l'indice de réfraction d'un liquide par la méthode de réflexion totale est :

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \delta},$$

A une variation $d\delta$ de l'angle d'émergence correspond une variation dn de l'indice obtenue en dérivant cette expression; on a, en ne considérant que la valeur absolue de dn en fonction de $d\delta$,

$$dn = \frac{\sin \delta \cos \delta}{\sqrt{N^2 - \sin^2 \delta}} d\delta.$$

Le prisme utilisé dans les mesures avait un indice $N_D^{18^\circ} = 1,62098$; si l'on effectue le calcul en prenant pour n la valeur moyenne de 1,5 à laquelle correspond une valeur de 39° environ pour l'angle δ , il vient

$$dn = 0,326 d\delta,$$

soit sensiblement

$$dn = \frac{1}{3} d\delta.$$

En admettant que l'erreur commise sur δ soit au plus d'une minute, on a

$$dn = \frac{0,00029}{3} < \frac{1}{10000}.$$

Les valeurs des indices de réfraction indiquées après chaque préparation dans le Chapitre I sont donc connues avec quatre déci-

males exactes, la cinquième est incertaine. Je les ai réunies ci-dessous en un tableau :

Tiglate de méthyle.....	$N_D^{17.5}$	1,43106
» d'éthyle.....	N_D^{20}	= 1,43125
» de propyle.....	N_D^{20}	1,43117
» d'isopropyle.....	N_D^{17}	1,42815
» de butyle.....	N_D^{18}	= 1,43818
» d'isobutyle.....	N_D^{17}	= 1,43377
» de capryle.....	N_D^{18}	= 1,44079
» de benzyle.....	N_D^{17}	= 1,43898
» de phényléthyle.....	N_D^{17}	1,51221
» de cyclohexanyle.....	N_D^{20}	= 1,46698

POUVOIRS RÉFRIGÉRENTS MOLÉCULAIRES.

En possession des valeurs de la densité et de l'indice de réfraction de chaque éther, j'ai calculé le pouvoir réfringent moléculaire au moyen de la formule de Lorenz et Lorentz :

$$M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

dans laquelle n et d sont pris à la même température. Cette condition n'ayant pas toujours été remplie, j'ai corrigé la valeur de l'une ou de l'autre de ces constantes en utilisant les chiffres indiqués par Perkin, Knops et Falk. Dans le livre de réfractométrie de Roth et Eisenlohr (1) on trouve, en effet, que des expériences faites par Perkin, Knops et Falk sur 39 corps différents dont la densité a été prise à diverses températures, on peut admettre comme valeur moyenne de correction de la densité pour un changement de température de 1° : 0,00093. De même, Knops et Falk ont trouvé (expériences sur 26 de ces corps) que la valeur moyenne de correction de l'indice de réfraction pour un changement de température de 1° était sensiblement la même pour la raie D et pour les trois raies de l'hydrogène H_α , H_β et H_γ soit 0,00045.

J'ai indiqué les valeurs ainsi trouvées dans le Tableau suivant

(1) ROTH und EISENLOHR, *Refractometrisches Hilfsbuch*, Leipzig, 1911.

et, en vue de vérifier la loi d'additivité des réfractions atomiques, j'ai mis en regard les valeurs calculées en utilisant les chiffres des réfractions atomiques donnés dans le livre de Haller et Girard ⁽¹⁾ et par Roth et Eisenlohr :

	Valeurs calculées		
	d'après les valeurs de n et de d .	d'après Haller et Girard.	d'après Roth et Eisenlohr.
Tiglate de méthyle	31,20	31,03	30,97
» d'éthyle.....	35,83	35,63	35,59
» de propyle	40,57	40,23	40,21
» d'isopropyle.....	40,67	40,23	40,21
» de butyle.....	45,09	44,84	44,83
» d'isobutyle	45,21	44,84	44,83
» de capryle.....	64,10	63,25	63,30
» de benzyle	55,49	55,36	55,08
» de phényléthyle.....	61,13	59,96	59,70
» de cyclohexanyle	52,19	51,94	51,86

La comparaison de ces chiffres montre que les éthers de l'acide tiglique présentent tous l'anomalie de l'exaltation du pouvoir réfringent moléculaire, c'est-à-dire l'excès du pouvoir réfringent moléculaire expérimental sur le pouvoir réfringent moléculaire théorique. De plus, on constate que les valeurs calculées au moyen des coefficients indiqués dans le livre de Haller et Girard se rapprochent plus des valeurs déduites des données expérimentales que celles calculées au moyen des chiffres établis par Roth et Eisenlohr.

(¹) HALLER et GIRARD *Memento du Chimiste*, p. 158 Dunod et Pinat, 1907.

CHAPITRE IV.

CHLORURE DE TIGLYLE. AMIDE ET NITRILE TIGLIQUES.

CHLORURE DE MÉTHYL-2-BUTÈN 2 OYLE

(syn. : chlorure de tiglyle).

Blaise et Bagard ⁽¹⁾ ont donné l'indication suivante au sujet de ce composé : « Ce chlorure s'obtient facilement par action du trichlorure de phosphore sur l'acide. Il bout à 45° sous 12^{mm}. »

J'ai repris l'étude de cette préparation en précisant les conditions expérimentales et en indiquant les rendements obtenus.

Dans une première expérience, j'ai fait réagir 1^{mol} de trichlorure de phosphore sur 3^{mol} d'acide tiglyle suivant la réaction donnée dans la plupart des Traités classiques ⁽²⁾ :



Dans un ballon bien sec, on introduit :

Acide tiglyle séché dans le vide sulfurique.....	106
Trichlorure de phosphore.....	45,60

On munit le ballon d'un tube effilé, assez long, fixé par un bon bouchon de liège. Après un contact de 12 heures, on décante le liquide clair de la couche gélatineuse formée et rectifie la partie séparée sous pression réduite. A 41° sous 11^{mm}, on recueille 5^g,20 de chlorure de tiglyle, puis vers 100°-104°, il se forme quelques cristaux d'acide tiglyle dans le tube latéral du ballon distillatoire; enfin le thermomètre monte brusquement à 125°-129°, il passe quelques gouttes d'un liquide très réfringent fumant à l'air. La trop petite quantité de cette substance ne m'a

⁽¹⁾ BLAISE et BAGARD, *Ann. de Chim. et de Phys.* 8^e série, t. XI, 1907, p. 120

⁽²⁾ V. RICHTER, *Traité de Chimie organique*, traduction de Gault, 1910, t. I, p. 339.

pas permis de l'analyser; il est vraisemblable de supposer qu'il s'agit de l'anhydride tiglique.

Cette opération donne donc 43,8 pour 100 de chlorure de tiglyle calculé sur la quantité mise en œuvre.

Une autre interprétation de la réaction est possible; elle est donnée dans le *Traité de Chimie organique* de Behal et Valeur ⁽¹⁾, 1^{mol} de trichlorure de phosphore réagissant sur 1^{mol}, 5 d'acide suivant l'équation



elle rend également compte du dégagement d'acide chlorhydrique observé au cours de la préparation.

J'ai donc pris :

Acide tiglique sec	40 ^g
Trichlorure de phosphore (théorie 36 ^g , 66).....	40 ^g

dans un ballon bien sec et j'ai maintenu ce mélange à douce ébullition pendant 2 heures au réfrigérant ascendant, muni à son extrémité supérieure d'un tube à chlorure de calcium. Le lendemain, j'ai décanté le liquide clair du précipité gélatineux formé et l'ai rectifié dans le vide dans un appareil bien sec. J'ai recueilli 40^g de produit passant à 43°, 5-44° sous 12^{mm}, portant ainsi le rendement à 84,3 pour 100, soit donc à près du double de celui obtenu dans l'opération précédente.

MÉTHYL 2 BUTÈN 2 AMIDE

(syn. : amide tiglique)



Parmi les méthodes classiques de préparation des amides se trouvent l'action du gaz ammoniac et de l'ammoniaque sur le chlorure d'acide ou un éther. J'ai essayé d'obtenir l'amide tiglique par ces procédés et voici le résultat de ces expériences :

PREMIER ESSAI : Action du gaz ammoniac sec sur une solution

(1) BEHAL et VALEUR, *Traité de chimie organique*, t. I. 1909. p. 468.

éthérée et refroidie de tiglate d'éthyle. — On dissout 12^g,80 (0^{mol},1) de tiglate d'éthyle dans 100^{cm}³ d'éther et, la solution étant refroidie dans un mélange réfrigérant, on y fait passer un courant de gaz ammoniac sec pendant quelques heures. La température ne s'élève que de quelques degrés et baisse ensuite rapidement, indice d'une réaction à peine amorcée. On continue le passage du gaz dans la solution laissée à la température du laboratoire et ne constate encore aucun échauffement appréciable. Après distillation de l'éther, on ajoute au résidu de la distillation 100^{cm}³ d'eau et agite énergiquement. La couche aqueuse séparée distillée sous pression réduite ne laisse aucun résidu. La couche huileuse séchée et distillée, passe entièrement entre 151° et 153°; elle est donc constituée uniquement de tiglate d'éthyle inaltéré.

A la température ordinaire, le gaz ammoniac ne réagit donc pas sensiblement sur l'éther éthylique de l'acide tiglique : la faible élévation de température constatée est simplement due à la dissolution du gaz ammoniac dans la solution.

DEUXIÈME ESSAI : *Action de l'ammoniaque aqueuse sur le tiglate d'éthyle à la température ordinaire.* — J'ai mis en réaction 12^g,80 de tiglate d'éthyle et 100^{cm}³ d'ammoniaque pure à 22° B., et le mélange a été agité dans un appareil rotatif vertical pendant 3 jours. Au bout de ce temps, la couche huileuse n'a pas diminué sensiblement.

J'ai cependant distillé sous pression réduite la solution ammoniacale : il ne reste aucun résidu. La couche huileuse, décantée et séchée, passe à 151°-153° (tiglate d'éthyle).

Pas plus que le gaz ammoniac, la solution d'ammoniaque ne réagit sur le tiglate d'éthyle à la température ordinaire, même par agitation prolongée.

TROISIÈME ESSAI : *Action du gaz ammoniac sur une solution éthérée et refroidie de chlorure de tiglyle.* — On fait une solution de 5^g de chlorure de tiglyle dans 100^{cm}³ d'éther et met à refroidir cette solution dans un mélange de glace et de sel. Quand le refroidissement est suffisant (température de la solution : — 12°) on fait barbotter lentement du gaz ammoniac sec. Un précipité blanc se forme au sein du liquide, la température

s'élève jusqu'à -2° , puis baisse graduellement, indice de la fin de la fin de la réaction. On filtre, puis on distille l'éther et il reste 1^g,80 de poudre cristalline, fondant à $73^{\circ},5$; c'est l'amide cherché. Le précipité recueilli sur le filtre, séché dans un dessiccateur à chlorure de calcium, fondu, pesait 4^g,40. Étonné du faible rendement en amide et du poids du précipité séparé de l'éther, alors que j'attendais 2^g,25, au plus, de chlorhydrate d'ammoniaque, j'ai repris par l'eau ce précipité contenant probablement de l'amide : la totalité entra en solution. Après 3 épuisements à l'éther du liquide aqueux et distillation du solvant, on récupère 0^g,30 d'amide, fondant à $73^{\circ},5$ également. 2^g,10 d'amide brut furent donc obtenus dans cette préparation, soit un rendement de 50 pour 100.

J'ai vérifié que l'amide est très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'éther, de sorte que dans les épuisements à l'éther de la dernière opération, le coefficient de partage s'est établi en faveur de l'eau; ces faits expliquent pourquoi la récupération de l'amide contenu dans le précipité, séparé de l'éther, doit être incomplète par la méthode que je viens de rapporter.

QUATRIÈME ESSAI : *Action du gaz ammoniac sur une solution refroidie de chlorure de tiglyle dans le toluène.* — J'ai observé que l'amide isolé dans l'opération précédente était très soluble à chaud dans le toluène et qu'elle cristallisait de ce solvant en longues aiguilles ou en paillettes, suivant la rapidité du refroidissement. Comme, d'autre part, le chlorhydrate d'ammoniaque est insoluble dans le toluène sec, j'ai été amené à recommencer la réaction dans ce solvant.

0^{mol},1 de chlorure de tiglyle (11^g,85) est dissous dans 250^g de toluène sec et la solution est mise à refroidir dans un mélange réfrigérant. Comme précédemment, le gaz ammoniac barbote lentement dans la solution et la température s'élève de -10° à $+3^{\circ}$ puis redescend graduellement. L'opération dure 1 heure et demie. Le toluène tenant en suspension le précipité formé de chlorhydrate d'ammoniaque et d'une grande partie de l'amide est porté à l'ébullition et l'on essore sur entonnoir à filtration dans le vide, chauffé à 50° - 60° . Le précipité recueilli, séché à l'étuve à 80° , pèse 5^g,20 (NH_4Cl : théorie 5^g,35). On abandonne le filtrat

une nuit : il se dépose de magnifiques aiguilles transparentes, de 8^{cm} à 10^{cm} de long. On les essore et les laisse sécher à l'air sur du papier à filtre; quelques heures après, l'odeur du toluène ayant tout à fait disparu, elles deviennent complètement opaques. Par concentration de la solution toluénique à la moitié de son volume et refroidissement, on obtient une seconde cristallisation d'amide en plaques minces et transparentes. En essorant et laissant le vide sous l'entonnoir pendant quelques instants, la transparence de ces plaques disparaît vite : on recueille ainsi 2^g, 30 de paillettes nacrées. La solution toluénique restante fut abandonnée à l'air une nuit, et le lendemain je recueillis 0^g, 50 de cristaux, tout différents des précédents et suffisamment gros pour en déterminer approximativement les faces; j'ai eu recours à un cristallographe pour ces déterminations.

Fig. 1.

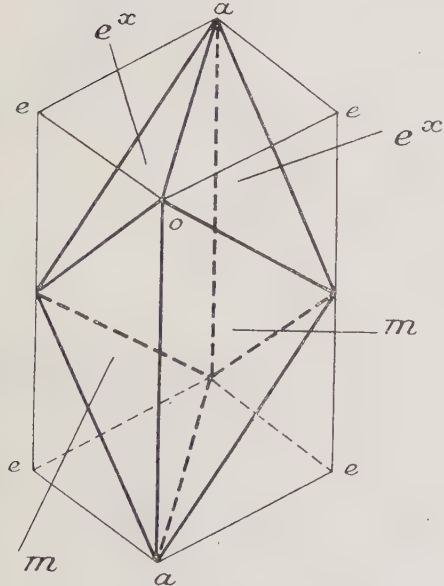
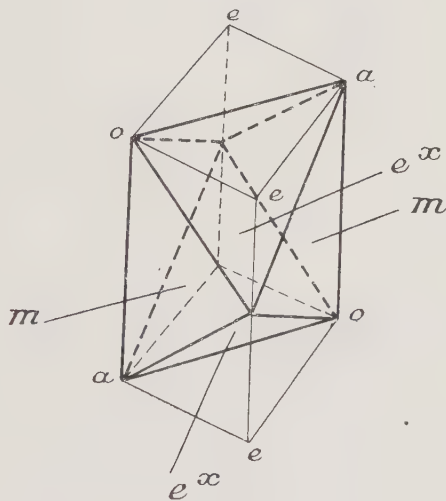


Fig. 2.



Octaèdre me^x ($me^{2?}$) inscrit dans le prisme monoclinique.

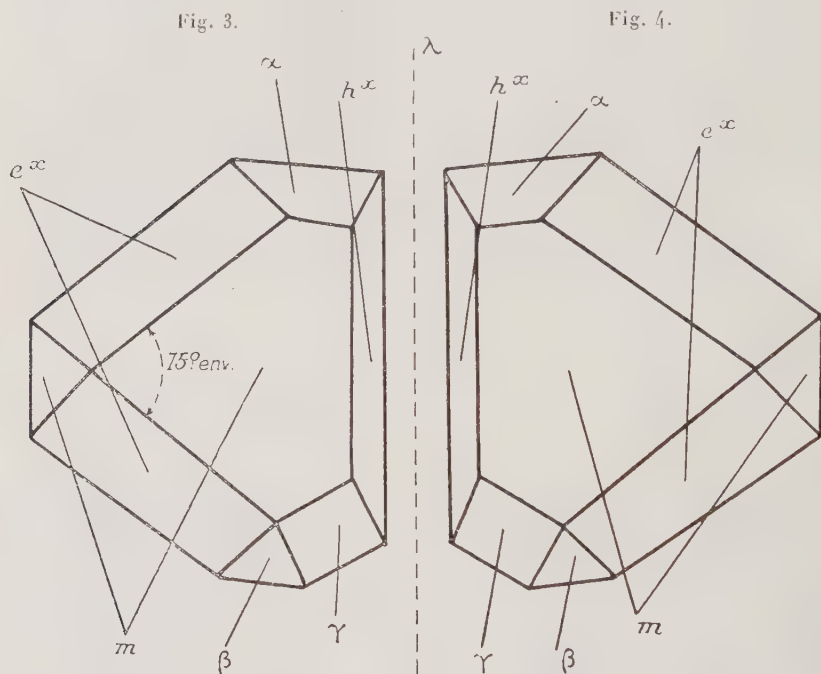
Fig. 1. — Présentation normale, l'axe dans le plan de la figure.

Fig. 2. — Présentation pour figures 3 et 4, le plan de symétrie dans le plan de la figure.

Certains de ces cristaux se présentent avec les apparences de l'octaèdre monoclinique me^x (fig. 1 et 2).

D'autres, plus nombreux que les précédents, sont des formes aplaties, suivant m probablement de cet octaèdre.

L'examen des figures 1 et 2 et des projections de ces cristaux, sur le plan de leur face d'aplatissement (examen au microscope, fig. 3 et 4), montre que le corps examiné est doué de l'hémiédrie



Cristal aplati reposant sur sa face d'aplatissement. Figure 3, retournée de façon à tourner de 180° autour de λ , donne figure 4. Le cristal possède un plan de symétrie mais pas de centre ni, par suite, d'axe binaire.

plagièdre; il semble qu'en plus des faces m et e^x , il en existe une autre pouvant être notée h^x ; en outre, on y distingue nettement trois autres faces (α , β , γ) au sujet de la notation possible desquelles on ne peut émettre d'hypothèse.

Les aiguilles, paillettes et octaèdres fondent tous exactement au même point : $76^\circ-76^\circ,5$. Au total, j'ai recueilli 8^g d'amide (théorie $9^g,90$) ce qui correspond à un rendement de 81 pour 100, environ.

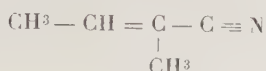
Dosage d'azote. — J'ai dosé cet élément à l'état d'ammoniaque

par la méthode de Kjeldahl. La destruction a été effectuée au moyen de l'acide sulfurique à 66° B., en employant l'oxalate de potassium comme adjuvant (Deniges). La distillation a été faite dans un ballon de Billy et le titrage au moyen de la sulfoalizarine comme indicateur.

Substance.....	0 ^g ,3368
HCl 0,101 N.....	33 ^{cm} ³ ,65
Soit trouvé N pour 100.....	14 ^g ,12
Calculé pour C ⁵ H ⁹ ON, N pour 100.....	14 ^g ,14

MÉTHYL 2-BUTÈNE-2-NITRILE

(syn. : nitrile tiglique)



Ce nitrile de même que l'amide n'était pas connu jusqu'alors. Je l'ai préparé par déshydratation de cet amide au moyen de l'anhydride phosphorique.

Dans un ballon bien sec, on introduit :

Amide tiglique pulvérisé et séché dans le vide, $\frac{1}{20}$ de molécule.....	1 ^g ,95
Anhydride phosphorique (environ trois fois la quantité théorique).....	7 ^g

On agite pour mêler aussi intimement que possible et relie le ballon à un réfrigérant descendant à l'extrémité duquel on a fixé une fiole à essorer entourée de glace et de sel. Après avoir fait le vide dans l'appareil entièrement sec, on distille : la chauffe est menée très lentement et l'on élève la température du bain d'huile jusqu'à 170°-180°.

On recueille 3^g,10 de produit qu'on rectifie. Sous 17^{mm} la totalité du liquide passe à 32°-33°; à la pression atmosphérique le nitrile bout sans décomposition à 133°-135°. Rendement à partir de l'amide : 76,5 pour 100. Ce nitrile présente une odeur aromatique spéciale.

Dosage d'azote. — La méthode de Kjeldahl est inutilisable dans

ce cas à cause de la tension de vapeur considérable du produit qui échappe en partie à l'action de l'acide sulfurique.

Je n'ai en effet, dans une première opération menée sans précautions spéciales (destruction par l'acide sulfurique et l'oxalate de potassium) trouvé que 67 pour 100 de l'azote contenu. Dans une seconde détermination, j'ai pris soin de peser la substance dans une ampoule que j'ai brisée au sein du mélange acide sulfurique et oxalate refroidi sous un fort courant d'eau, j'ai obtenu 70 pour 100 de la quantité théorique d'azote. Enfin, j'ai recommencé le dosage en introduisant l'ampoule contenant le nitrile dans le matras de Kjeldahl complètement immergé dans un mélange réfrigérant, puis, après avoir brisé l'ampoule, n'ajoutant que peu à peu l'acide sulfurique, et ne chauffant que longtemps après que la glacé fût fondue, je ne suis arrivé à obtenir ainsi que 83 pour 100 de l'azote total.

Le dosage à l'état gazeux par la méthode de Dumas et en utilisant l'appareil de Marquis pour recueillir l'azote m'a donné les chiffres suivants :

Substance.....	0 ^g ,3608
Volume d'azote.....	55 ^{cm} ³ ,4
Température.....	15 ^o
Pression barométrique.....	749 ^{mm}

soit en centièmes :

	Trouvé,	Calculé pour C ⁵ H ⁷ N.
N.....	17,8	17,28

En dernier lieu, j'ai appliqué au nitrile tiglique la méthode indiquée par Sommelet (1), procédé rapide et exact, qui présente en outre l'avantage de récupérer l'acide en quantité théorique.

La prise d'essai du nitrile, pesée dans une ampoule à parois minces, est introduite dans un tube en verre fort avec 2^{cm}³ d'acide chlorhydrique concentré. On le scelle, puis le chauffe 2 heures à 140°-145°. Après refroidissement, on ouvre le tube avec précaution : il n'y a pas de dégagement gazeux appréciable. Les parois

(1) SOMMELET, *Thèse de doctorat ès sciences*, p. 15. Gauthier-Villars, 1906.

du tube sont tapissées de minuscules cristaux d'acide tiglique. On fait passer le contenu du tube dans un appareil de Billy, lave le tube avec soin et ajoute aux liqueurs réunies un excès de soude. On distille ensuite l'ammoniaque à la manière habituelle en recevant l'alcali dans une solution chlorhydrique 0,101 N et titrant l'excès d'acide en présence de sulfoalizarine comme indicateur.

Substance	0 ^g , 0775
HCl 0,101 N employé.....	9 ^{cm} ³ , 6
Soit N.....	0 ^g , 0135

et en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ³ H ¹ N.
N.....	17,5	17,27

CONCLUSIONS.

Les principaux résultats exposés dans ce travail peuvent être résumés de la manière suivante :

1° J'ai préparé une série de corps nouveaux, à savoir :

Méthyl-2-butèn-2-oate de méthyle (tiglate de méthyle),
Méthyl-2-butèn-2-oate de propyle (tiglate de propyle),
Méthyl-2-butèn-2-oate de propyle-2 (tiglate d'isopropyle),
Méthyl-2-butèn-2-oate de butyle (tiglate de butyle),
Méthyl-2-butèn-2-oate de métho-2-propyle (tiglate d'isobutyle),
Méthyl-2-butèn-2-oate d'octyle-2 (tiglate de capryle),
Méthyl-2-butèn-2-oate de cyclohexanyle (tiglate de cyclohexanyle),
Méthyl-2-butèn-2-oate de phénométhyle (tiglate de benzyle),
Méthyl-2-butèn-2-amide (amide tiglique),
Méthyl-2-butène-2-nitrile (nitrile tiglique),

en indiquant le rendement obtenu dans chaque opération.

2° J'ai ensuite déterminé, pour chacun des éthers de l'acide tiglique, la densité à 0° et la température du laboratoire et l'indice de réfraction; j'ai discuté la précision de ces mesures. Les prévisions théoriques furent entièrement vérifiées, et, j'ai constaté pour tous ces composés une légère exaltation du pouvoir réfringent moléculaire.

3° L'éthérification de l'alcool méthylique par l'acide tiglique a fait l'objet d'une étude physico-chimique assez approfondie. Les constantes de réaction pour une molécule d'alcool réagissant sur une molécule d'acide à la température de 154°-158° sont :

Constante d'éthérification	$k_e = 0,07988$
Constante de saponification	$k_s = 0,01269$
Constante d'équilibre	$K = 6,29$

En même temps j'ai indiqué les chiffres suivants pour la vitesse et la limite d'éthérification telles que les avait définies Menschoutkine :

Vitesse d'éthérification.....	8,9
Limite d'éthérification.....	71,5

4° J'ai précisé les conditions de rendement du chlorure de tiglyle. Les rendements varient suivant la proportion de trichlorure de phosphore mise en œuvre : 1^{mol} de trichlorure, réagissant sur 3^{mol} d'acide tiglyle donne 43,8 pour 100 de la quantité théorique de chlorure de tiglyle; si l'on utilise 1^{mol},5 d'acide pour 1^{mol} de trichlorure, le rendement s'élève à 84,3 pour 100. Cette conclusion pourrait être sans doute appliquée à la préparation de beaucoup de chlorures d'acides.

5° L'amide tiglyle est dimorphe : il se présente soit sous la forme de longues aiguilles opaques, soit sous celle de minuscules cristaux transparents assez gros cependant pour permettre la détermination des faces.

6° J'ai montré enfin, que le procédé de Kjeldahl était inutilisable pour doser l'azote contenu dans les nitriles à tension de vapeur élevée, et j'ai appliqué au nitrile tiglyle une méthode indiquée par Sommelet dans laquelle on met à profit la facile hydratation de ces composés sous l'influence de l'acide chlorydrique concentré.

Vu, bon à imprimer :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
A. BÉHAL.

Vu :

LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE,
H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. POINCARÉ.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},

60125

Quai des Grands-Augustins, 55.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},

60125

Quai des Grands-Augustins, 55.
